

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-045385

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

A61F 7/08
A61F 7/10
B01J 20/08
B01J 20/10
B01J 20/20

(21)Application number : 2000-235414

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 03.08.2000

(72)Inventor : ISHIGURO MAMORU

(54) MOISTURE RETENTION MATERIAL AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a moisture retention material obtained by using a solid component of a micro capsule containing a thermal storage medium that has functions to remove various uncomfortable odors derived from materials for the thermal storage medium and those necessary for microcapsulation and as heat generating materials having quick and stable temperature reproducibility by microwave when heating the microcapsule containing the thermal storage medium and a composition containing a water absorbable pigment by irradiation of microwave.

SOLUTION: A composition containing the solid component of the microcapsule containing the thermal storage medium, a monolithic carbon compound and/or the water absorbable pigment with 3-60% of water absorption rate is used as the moisture retention material. It is favorable that the monolithic carbon compound comprises an activated carbon and the water absorbable pigment comprise silica gel, magnesium silicate, activated alumina, or zeolite. The moisture retention material is heated by irradiation of microwave.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-45385

(P 2 0 0 2 - 4 5 3 8 5 A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002. 2. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
A61F 7/08	312	A61F 7/08	312 4C099
	314		314 4G066
7/10	313	7/10	313
B01J 20/08		B01J 20/08	A

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-235414 (P 2000-235414)	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成12年8月3日 (2000. 8. 3)	(72) 発明者	石黒 守 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		F ターム (参考)	4C099 AA05 CA03 CA07 CA09 CA11 EA09 EA13 GA02 GA03 GA04 HA02 HA08 JA11 LA14 NA05 NA06 NA07 NA08 4G066 AA05B AA20B AA22B AA30B AA61B BA09 BA13 CA02 CA43 DA03 DA11

(54) 【発明の名称】 保温材及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 蓄熱材を内包したマイクロカプセルの固形物を用いた保温材で、蓄熱材やマイクロカプセル化に必要な素材から発する様々な不快な臭気を除去する事と、蓄熱材を内包するマイクロカプセル及び吸水性顔料を有する組成物をマイクロ波を照射して加熱する際に、マイクロ波照射による迅速且つ安定な温度再現性のある発熱材としての機能を付与する。

【解決手段】 蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物と無定型炭素化合物及び、または吸水率が3%~60%の吸水性顔料が混合された組成物を保温材として用いる。無定型炭素化合物が活性炭、吸水性顔料としてはシリカゲル、珪酸マグネシウム、活性アルミナ、ゼオライトが好ましい。この保温材はマイクロ波照射により加熱される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物と無定型炭素化合物からなる保温材。

【請求項 2】 蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物と無定型炭素化合物及び相対湿度 5 0 % の雰囲気下での吸水率が 3 % ~ 6 0 % の吸水性顔料からなる保温材。

【請求項 3】 無定型炭素化合物が活性炭である請求項 1 及び 2 記載の保温材。

【請求項 4】 吸水性顔料がシリカゲル、珪酸マグネシウム、活性アルミナ、ゼオライトの少なくとも 1 種を含む請求項 2 記載の保温材。

【請求項 5】 請求項 1 及び 2 に記載の保温材をマイクロ波照射により加熱及び蓄熱する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、予め加熱又は冷却を施し、その後は電気又は燃料等によるエネルギーを連続的に用いることなく人体や対象物を低温又は高温に長時間保温することが可能な保温材及びその加熱方法に関するものである。本発明の保温材は蓄冷材、カイロ、湯たんぽ、行火等として利用可能である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】電気や燃料のエネルギーを使用しないで長時間低温又は高温状態を保持させるための保温材として、水枕や氷嚢、カイロ、行火、湯たんぽ等が挙げられる。最近では水枕の代わりに保水性のゲルをシート状に加工した解熱用絆創膏や、鉄粉の酸化反応を利用した使い捨て化学カイロがその簡便さと安価さが受け入れられ大きな市場へと成長を遂げている。しかしこれらの商品は再利用や細かな温度調節が出来ないという問題がある。

【 0 0 0 3 】蓄熱型の暖房用具として湯たんぽが古くより用いられている。湯たんぽは水（熱湯）の顕熱を利用した蓄熱タイプの保温材であるが、お湯を沸かしたり充填したりする煩雑さや火傷の危険性、そして重さの割には温度保持性が劣る等の欠点を有する。一般に、蓄熱型の保温材の持続時間を長くする手段としては保温材の熱容量を高めてやればよく、そのためには、1. 蓄熱材（湯たんぽの場合は熱湯）の量を増す、2. 水の代わりに相変化を有する化合物すなわち潜熱蓄熱材を用いる等の方法がある。

【 0 0 0 4 】本発明者は、特開平 8 - 1 9 5 6 4 号公報中で、蓄熱材を内包するマイクロカプセルの水性分散液を包材中に充填した保温材を加熱することにより適温が長時間持続する保温材を提案した。この保温材は電子レンジ等より発せられるマイクロ波を照射することにより容易に加熱できることが特徴であるが、過度にマイクロ波を照射し続けると内容物の水分が次第に蒸発し、膨張して包材が破損する危険性を孕んでいた。また水分が半

分近くを占めるため潜熱蓄熱材の含有量が高まらなかったり、携帯用とするには重いという難点もあった。

【 0 0 0 5 】これらの課題に対し特開平 7 - 1 3 3 4 7 9 号公報で提案されている蓄熱材は、固化せしめ水分を除去してしまうことにより包材も通気性の素材が使用可能になるため水分蒸発による膨張や包材破損はなくなり、しかも軽量になるため好ましい手段である。固化した蓄熱材マイクロカプセルは、冷蔵庫又は冷凍庫に貯蔵し蓄冷せしめることにより軽量の粉状又は粒状の蓄冷材としても利用可能である。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第 1 の課題は、蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物を保温剤として使用する場合に蓄熱材やマイクロカプセル処理を施すに必要な素材から発する様々な不快な臭気や薬品臭を除去する事と、第 2 にマイクロ波照射による迅速且つ安定な温度再現性のある発熱材としての機能を付与することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】上記課題は蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物と無定型炭素化合物からなる保温材を得ること、及び蓄熱材を内包するマイクロカプセルの固形物と無定型炭素化合物及び、相対湿度 5 0 % の雰囲気下での吸水率が 3 % ~ 6 0 % の吸水性顔料と無定型炭素化合物を併用して保温材を得ることにより達成され、この粉体にマイクロ波を照射し加熱して使用することにより何回繰り返しても迅速な昇温が達成される。

【 0 0 0 8 】本発明の無定型炭素化合物は吸水性顔料よりもマイクロ波を照射した場合の発熱性は高いが、無定型炭素化合物の形状が顆粒または粉末の場合には素材自体が導電性であるために突起部分でスパークすることがある。よってマイクロ波を照射しない保冷用としての使用方法の場合にはマイクロカプセルと無定型炭素のみから成る態様で可能であるが、マイクロ波を照射して高温用保温材として使用する場合には吸水性顔料と併用して用いることによりスパークを防ぐことができるため好ましい。また、マイクロカプセル粉体、無定型炭素化合物、吸水性顔料はそれぞれ別々に混在せしめても本発明の効果は達成されるが、局所的な過度の発熱を防止するために同一粒子内に 3 種を成形せしめた粉体の方が短時間のうちに蓄熱が完了し、より安全な態様である。

【 0 0 0 9 】マイクロカプセルとは直径約 0 . 1 μ m ~ 数 mm の微小な容器であり、液体中に分散されておれば蓄熱材の相変化状態に関わらず常に液体である。本発明においては蓄熱材を内包するマイクロカプセル分散液中に無定型炭素化合物を添加し分散液とした後乾燥工程を経て本発明の蓄熱性能を有する粉体が得られる。一般にマイクロカプセルの粒径は小さいほど強度的に強く、逆に大きいほど弱く乾燥工程またはそれ以降の取り扱い時

に壊れやすくなるために適度の粒子系に設定される必要があり、最適な粒子系としては、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。尚、マイクロカプセルの平均粒子系とは、米国コールター社製粒度測定装置マルチサイザーII型を用いて測定した体積平均粒子系を示す。

【0010】本発明で述べる無定型炭素化合物とは大量の気体や空気を吸着し得る炭素を基本骨格とする化合物を意味する。本発明で用いられる無定型炭素化合物としては、従来より知られている木、石炭、草炭、等自然産物の炭化によって形成される多孔質の炭素化合物や、合成法により得られるカーボンブラック、更に敢えて吸着能力を高めた活性炭が挙げられ、活性炭がその吸着能力に最も優れるため好ましい材料として挙げられる。これら無定型炭素化合物の添加量はマイクロカプセル100部に対し1～100部、好ましくは1～40部の範囲で使用される。

【0011】本発明の第2の課題で述べたマイクロ波照射による迅速且つ安定な温度再現性を得るという意味は、マイクロカプセルと吸水性顔料の2成分系の場合には吸水性顔料の添加比率が少ない場合などには充分な温度まで上昇するのにマイクロ波照射が長時間になったり、吸水性顔料が十分に吸水しない状態でマイクロ波が照射された場合には長時間マイクロ波を照射しても充分な温度まで上昇しないことがあった。この課題に対し本発明者は無定型炭素化合物は充分な水分を必要としなくてもマイクロ波を照射することにより迅速且つ安定に発熱しうることを見出し本発明に至った。

【0012】本発明でマイクロカプセルの固形物とともに混合される吸水性顔料とは空気中の水分を比較的容易かつ多量に吸収し、吸収した後でも潮解性を示さずに粒状の形態を維持し得る固形粒子であり、吸水率が3%～60%の顔料を示す。尚、本発明で述べる吸水率とは、以下の計算式により導かれる。

【0013】

【数1】

$$\frac{b-a}{a} \times 100 (\%)$$

ここに、a：300℃、3時間熱処理後の顔料の重量(g)、b：1気圧、相対湿度50%、23℃の雰囲気下に24時間静置した後の顔料の重量(g)を示す。

【0014】吸水率が3%以下の顔料では発熱に必要な水分が少ないためマイクロ波を照射しても充分な温度まで上昇しないため好ましくなく、また60%以上の顔料になるとべたつきが生じ粉体混合物が固まりやすくなるため好ましくない。

【0015】本発明で用いられる吸水性顔料としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の多水塩を形成しうる無機塩類やベントナイト、カオ

リン、フラーズアース、酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、アタパルガイト、セピオライト、ハロイサイト、パイロフィライト、セリサイト、パーミキュライト、クロライト、アロフェン等の粘土好物顔料などが用いられるが、好ましくはシリカゲル、活性アルミナ、珪酸マグネシウム、ゼオライト等の高吸水性の顔料が好ましく、これらは単一または2種以上を組み合わせ用いられる。また、有機系では高吸水性高分子樹脂粒に上記吸水率の範囲で水を配したものをを用いても良い。これら吸水性の顔料はマイクロ波が照射されることにより発熱材としての役目を有し、その熱は直接または間接的に接触しているマイクロカプセルに伝熱される。

【0016】これらの吸水性顔料とマイクロカプセルの固形重量の混合比率は目的に応じ如何なる比率にも設定できるが、マイクロカプセルの重量比率が増すことにより保温性が向上し、吸水性顔料の比率が増すことによりマイクロ波により迅速な加熱が可能となるため目的に応じて自由に設定されるが好ましくはマイクロカプセル100部に対し吸水性顔料10～100部の範囲で混合される。無定型炭素化合物とマイクロカプセル及び吸水性顔料の混合工程は、マイクロカプセル分散液中に直接無定型炭素化合物や吸水性顔料を混合しても良いし、予め無定型炭素化合物や吸水性顔料のみを水性分散液とした後、分散液同士を混合しても良い。無定型炭素化合物や吸水性顔料を分散液とする際には、適する分散剤を用いて所望の粒子系まで機械的に分散される。

【0017】脱水または乾燥させて粉体化する装置としては、遠心分離法、フィルタープレス法、スクリーンプレス法、等があり、乾燥手法としては、ドラムドライヤー、スプレードライヤー、フリーズドライヤーなどの乾燥装置が用いられるが、スプレードライヤーがマイクロカプセルの破壊もなく粒子径のコントロールも容易であるため好ましい手法である。これらの脱水、乾燥装置で得られる粉体の平均粒子系は、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に設定される。

【0018】これらの粉体は、更に造粒工程を経て平均粒径を大きくすることにより包材に充填しやすくなり、更に保温効果の持続性も向上する。造粒方法としては、試料が粉体の場合と湿潤品の場合で異なるが、天板造粒法、湿式押し出し造粒法、半乾式押し出し造粒法、ロール圧縮造粒法、打錠造粒法等の各種造粒方法が用いられるがマイクロカプセルの損傷のない装置、条件を選ぶ必要がある。粉体の形状は、球状、楕円形、立方体、直方体、円柱状、円錐状、桿状、正多面体、星形、筒型等如何なる形状でも良い。大きさは最大径で $0.1 \sim 50 \text{m}$ の粒状に成型される。

【0019】本発明で使用可能な潜熱蓄熱材は相変化を伴う化合物であれば無機系、有機系いずれのものでも使用可能であるが人体に接した場合に心地よい温熱を感じ得る温度域に融点を有する化合物が好ましい。好ましい

融点としては0℃以上であり、具体的には、塩化マグネシウム・6水塩、酢酸ナトリウム・3水塩、硝酸マグネシウム・2水塩等の多量の結晶水を含む無機化合物。テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ステアリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール、安息香酸フェニル、フタル酸ジシクロヘキシル等の有機化合物が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】潜熱蓄熱材のマイクロカプセル化方法は用いられる潜熱蓄熱材の性状により異なるが、代表的な手法、膜材としてはコアセルベーション法によるゼラチン皮膜、インサイチュー法によるメラミン樹脂、尿素ホルマリン樹脂皮膜、界面重合法によるポリウレタン、ナイロンあるいはポリ尿素樹脂皮膜、液中乾燥法による樹脂皮膜等の公知の手法及び膜材が挙げられる。一般にマイクロ波照射により局部的にかなりの高温になることもあるので蓄熱材を内包するマイクロカプセルの皮膜も耐熱性が要求されるため、マイクロカプセルの手法としては耐熱性の高い皮膜が得られるインサイチュー法によるメラミン-ホルマリン樹脂マイクロカプセル、尿素-ホルマリン樹脂マイクロカプセルが特に好ましい。これらのマイクロカプセルの内側または外側には過冷却防止材、比重調節材、劣化防止剤、難燃材、着色剤、香料、光触媒機能材料、接着剤、分散補助材等が添加できる。

【0021】本発明の保温材は、目的に即した包材に充填したりシート状に加工することにより固定化される。包材の具体例としては、木綿、羊毛、絹等の天然繊維の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、ナイロン、天然ゴム等の合成又は天然の素材が使用できる。包材の形状や大きさは特に限定されず、使用目的に適した形態に加工される。マイクロ波の照射により次第に包材の表面が高温になるため熱をある程度遮断、保温できるような素材、例えば適当な厚みを有する布製の袋等でこの包材の外側を覆うことにより人体に接触した場合の使用感も良くなるし発熱持続時間の調節も可能となる。シート状に加工する方法としては蓄熱性能を有する粉体を上記合成樹脂中に練り込んだ後シート状に成型加工することにより得られる。

【0022】マイクロ波は通常高周波とも呼ばれ、極性を有する液体に照射するとその分子運動が盛んになることにより加熱が可能となる。マイクロ波の最も一般的な照射装置は電子レンジでありマグネトロンから発射される高周波が一般に利用されている。本発明による粉体の加熱方法はマイクロ波照射に限定される訳ではなく、潜熱蓄熱材の融点以上の温度の熱湯中で蓄熱材が融解するまで加熱することによっても同様に蓄熱可能であるが、粉体を迅速に高温に加熱できる点でマイクロ波による加熱方法が好ましい。以下に本発明の実施例を示す。

【0023】

【実施例】実施例1

pHを4.5に調整した5%のステレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液100gの中に、潜熱蓄熱材として融点9℃のn-ペンタデカン80gを激しく攪拌しながら添加し、平均粒子径が5.0μmになるまで乳化を行なった。次にメラミン5gと37%ホルムアルデヒド水溶液7.5g及び水15gを混合し、これをpH8に調整し、約80℃でメラミン-ホルマリン初期縮合物水溶液を調製した。この全量を上記乳化液に添加し70℃で2時間加熱攪拌を施してカプセル化反応を行なった後、この分散液のpHを9に調整してカプセル化を終了した。得られたマイクロカプセルの体積平均粒子径は5.2μmであった。

【0024】水で固形分濃度を40%(w/w)に調整した上記マイクロカプセル分散液100部中に粉状活性炭60部を添加した分散液を市販のスプレードライヤーを用いて乾燥することにより平均粒径20μmの粉体が得られた。この粉体100gを厚さ0.5mmのポリエステル繊維から成る通気性のある不織布袋の中に充填して保冷材を得た。この保冷材を冷蔵庫に8時間保存した後取り出したところ無臭性で冷感が長時間持続する保冷材が得られた。

【0025】実施例2

実施例1と同様の操作で、蓄熱材として融点50℃のパラフィンワックスを内包する固形分濃度40%のマイクロカプセル分散液を得た。このマイクロカプセル分散液100部と、固形分濃度30%に分散した吸水率20%のシリカゲル粉末の分散液100部と粒状活性炭10部の混合分散液をスプレードライヤーで乾燥することにより平均粒径50μmの蓄熱性能を有する粉体が得られた。更にこの粉体を顆粒造粒機を用いて直径5mmの蓄熱性能を有する粉体を得た。この蓄熱性能を有する粉体300gを布製の袋に充填し寒冷時の保温材を得た。この保温材を電子レンジを用いて1分間加熱を行ったところ長時間暖かさが持続する全く無臭性のあんかが得られた。

【0026】比較例1

実施例1において活性炭粉末を使用せずに同様に保冷材を作成し使用したところ、マイクロカプセル由来の臭気と若干のホルマリン臭があり使用していて不快であった。

【0027】比較例2

実施例2において活性炭を使用せずに、マイクロカプセルとシリカゲルのみで保温材を作成し同様に電子レンジで加熱操作を施したところ、実施例2の保温材と同等の充分な温度に達するまでに3分間を要した。また、加熱時にマイクロカプセル化素材特有の臭気が発生し、その臭気が電子レンジの中に充満した。

【0028】

【発明の効果】本発明による保温材は、固形状の蓄熱材として使用することが可能で通常の粉体と異なり一旦加熱された後は長時間暖かさを持続させることが可能である。しかも無臭性であるために冷蔵庫や電子レンジの中で冷却または加熱しても不快感はなく、吸水性顔料と組み合わせることによりマイクロ波照射により迅速且つ安

定な発熱性を示す。本発明の保温材はパッド状またはシート状に加工することにより、肩や腰の痛みや火照りを解きほぐす医療用具、手袋、靴下、靴の中敷き及び乾燥剤、マフラー、衣服などの防寒具、家庭用、工業用及び農業用保温材、建築材料等に応用することが可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

B 0 1 J 20/10

B 0 1 J 20/10

A

C

D

20/20

20/20

B